

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Oral AYDIN, et al.

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: PRESSURE SENSITIVE ADHESIVES COMPRISING SILICON COMPOUNDS

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e). Application No. Date Filed
- Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Germany	103 23 048.3	May 20, 2003

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- are submitted herewith
- will be submitted prior to payment of the Final Fee
- were filed in prior application Serial No. filed
- were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- (B) Application Serial No.(s)
 are submitted herewith
 will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.
Norman F. Oblon



C. Irvin McClelland
Registration Number 21,124

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 05/03)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 23 048.3

Anmeldetag: 20. Mai 2003

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft, 67056 Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Haftklebstoffe, enthaltend Polyethylen

IPC: C 09 J, C 08 K

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 17. Februar 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, which appears to read "Remus".

Remus

Haftklebstoffe, enthaltend Polyethylen**Beschreibung**

5 Die Erfindung betrifft einen Haftklebstoff, enthaltend eine wässrige Dispersion eines Polymeren, dadurch gekennzeichnet, dass die Dispersion neben dem Polymeren Siliziumverbindungen, ausgewählt aus polymeren Silicaten, wasserlöslichen Alkalisilicaten (Wasserglas), Silanen und aus den Silanen durch Kondensation erhältlichen Silikonen enthält

10 Bei Haftklebstoffen ist sowohl eine hohe Klebrigkeit (Tack, Adhäsion) als auch eine hohe Kohäsion, d.h. ein hoher innerer Zusammenhalt in der Klebstoffschicht, gewünscht.

15 Es ist bekannt, zur Verbesserung der Adhäsion polymere Bindemittel zu verwenden, welche einen Gehalt an Monomeren mit langen Seitenketten haben. Auch werden sogenannte Tackifier zur Verbesserung der Adhäsion zugemischt.

Derartige Maßnahmen verschlechtern jedoch im allgemeinen die Kohäsion.

20 Aus DE-A 10208843 (PF 53298) ist der Zusatz von Kieselsäure zu strahlenvernetzbaren Polymeren bekannt.

25 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war die Verbesserung der Adhäsion der Haftklebstoffe ohne Einbuße bei der Kohäsion. Insbesondere sollen diese vorteilhaften Eigenschaften auch bei Verklebungen auf unpolaren Oberflächen erreicht werden.

Demgemäß wurde der eingangs definierte Haftklebstoff gefunden.

30 Der Haftklebstoff enthält eine wässrige Polymerdispersion. Das in der wässrigen Dispersion dispergierte Polymer ist vorzugsweise durch radikalische Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Verbindungen (Monomere) erhältlich.

35 Das Polymer besteht vorzugsweise zu mindestens 40 Gew.-%, bevorzugt zu mindestens 60 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 80 Gew.-% aus sogenannten Hauptmonomeren.

40 Die Hauptmonomeren sind ausgewählt aus C₁-C₂₀-Alkyl(meth)acrylaten, Vinylestern von bis zu 20 C-Atome enthaltenden Carbonsäuren, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, ethylenisch ungesättigten Nitrilen, Vinylhalogeniden, Vinyletheren von 1 bis 10

2

C-Atome enthaltenden Alkoholen, aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 8 C-Atomen und ein oder zwei Doppelbindungen oder Mischungen dieser Monomeren.

Zu nennen sind z.B. (Meth)acrylsäurealkylester mit einem C₁-C₁₀-Alkylrest, wie Methyl-

- 5 methacrylat, Methylacrylat, n-Butylacrylat, Ethylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.

Insbesondere sind auch Mischungen der (Meth)acrylsäurealkylester geeignet.

Vinylester von Carbonsäuren mit 1 bis 20 C-Atomen sind z.B. Vinyllaurat, -stearat,

- 10 Vinylpropionat, Versaticsäurevinylester und Vinylacetat.

Als vinylaromatische Verbindungen kommen Vinyltoluol, a- und p-Methylstyrol, a-Butylstyrol, 4-n-Butylstyrol, 4-n-Decylstyrol und vorzugsweise Styrol in Betracht. Beispiele für Nitrile sind Acrylnitril und Methacrylnitril.

15

Die Vinylhalogenide sind mit Chlor, Fluor oder Brom substituierte ethylenisch ungesättigte Verbindungen, bevorzugt Vinylchlorid und Vinylidenchlorid.

Als Vinylether zu nennen sind z.B. Vinylmethylether oder Vinylisobutylether. Bevorzugt

- 20 wird Vinylether von 1 bis 4 C-Atome enthaltenden Alkoholen.

Als Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 8 C-Atomen und ein oder zwei olefinischen Doppelbindungen seien Ethylen, Propylen, Butadien, Isopren und Chloropren genannt.

25

Als Hauptmonomere bevorzugt sind die C₁- bis C₁₀-Alkylacrylate und -methacrylate, insbesondere C₁- bis C₈-Alkylacrylate und -methacrylate und Vinylaromataten, insbesondere Styrol und deren Mischungen.

30

Ganz besonders bevorzugt sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, n-Hexylacrylat, Octylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, Styrol sowie Mischungen dieser Monomere.

Neben den Hauptmonomeren kann das Polymer weitere Monomere enthalten, z.B.

Monomere mit Carbonsäure, Sulfonsäure oder Phosphonsäuregruppen. Bevorzugt

35

sind Carbonsäuregruppen. Genannt seien z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure oder Fumarsäure.

Weitere Monomere sind z.B. auch Hydroxylgruppen enthaltende Monomere, insbesondere C₁-C₁₀-Hydroxyalkyl(meth)acrylate, (Meth)acrylamid.

40

Als weitere Monomere seien darüber hinaus Phenoxyethylglykolmono-(meth-)acrylat, Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, Amino- (meth-)acrylate wie 2-Aminoethyl-(meth-)acrylat genannt.

- 5 Als weitere Monomere seien auch vernetzende Monomere genannt.

Besonders bevorzugt besteht das Polymer zu mindestens 40 Gew.-%, insbesondere mindestens 60 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt zu mindestens 80 Gew.-% aus C₁-C₂₀, insbesondere C₁-C₁₀Alkyl(meth)acrylaten.

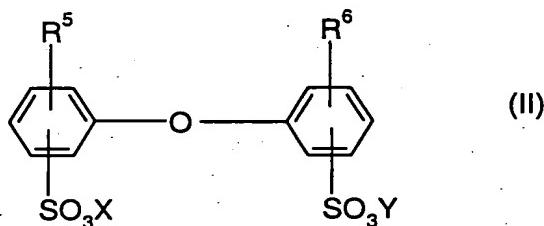
- 10 Die Herstellung der Polymere erfolgt in einer bevorzugten Ausführungsform durch Emulsionspolymerisation, es handelt sich daher um ein Emulsionspolymerisat.

Die Herstellung kann jedoch z.B. auch durch Lösungspolymerisation und anschließende Dispergierung in Wasser erfolgen.

Bei der Emulsionspolymerisation werden ionische und/oder nicht-ionische Emulgatoren und/oder Schutzkolloide bzw. Stabilisatoren als grenzflächenaktive Verbindungen verwendet.

- 20 Eine ausführliche Beschreibung geeigneter Schutzkolloide findet sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, S. 411 bis 420. Als Emulgatoren kommen sowohl anionische, kationische als auch nichtionische Emulgatoren in Betracht. Vorzugsweise werden als begleitende grenzflächenaktive Substanzen ausschließlich Emulgatoren eingesetzt, deren Molekulargewicht im Unterschied zu den Schutzkolloiden üblicherweise unter 2000 g/mol liegen. Selbstverständlich müssen im Falle der Verwendung von Gemischen grenzflächenaktiver Substanzen die Einzelkomponenten miteinander verträglich sein, was im Zweifelsfall an Hand weniger Vorversuche überprüft werden kann. Vorzugsweise werden anionische und nichtionische Emulgatoren als grenzflächenaktive Substanzen verwendet. Gebräuchliche begleitende Emulgatoren sind z.B. ethoxylierte Fettalkohole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₈- bis C₃₆), ethoxylierte Mono-, Di- und Tri-Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₄- bis C₉), Alkalimetallsalze von Dialkylestern der Sulfobornsteinsäure sowie Alkali- und Ammoniumsalze von Alkylsulfaten (Alkylrest: C₈- bis C₁₂), von ethoxylierten Alkanolen (EO-Grad: 4 bis 30, Alkylrest: C₁₂- bis C₁₈), von ethoxylierten Alkylphenolen (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₄- bis C₉), von Alkylsulfonsäuren (Alkylrest: C₁₂- bis C₁₈) und von Alkylarylsulfonsäuren (Alkylrest: C₉- bis C₁₈).

- 40 Weitere geeignete Emulgatoren sind Verbindungen der allgemeinen Formel II



worin R^5 und R^6 Wasserstoff oder C_4^- bis C_{14}^- -Alkyl bedeuten und nicht gleichzeitig

- 5 Wasserstoff sind, und X und Y Alkalimetallionen und/oder Ammoniumionen sein können. Vorzugsweise bedeuten R^5 , R^6 lineare oder verzweigte Alkylreste mit 6 bis 18 C-Atomen oder Wasserstoff und insbesondere mit 6, 12 und 16 C-Atomen, wobei R^5 und R^6 nicht beide gleichzeitig Wasserstoff sind. X und Y sind bevorzugt Natrium, Kalium oder Ammoniumionen, wobei Natrium besonders bevorzugt ist. Besonders vorteilhaft sind Verbindungen II in denen X und Y Natrium, R^5 ein verzweigter Alkylrest mit 12 C-Atomen und R^6 Wasserstoff oder R^5 ist. Häufig werden technische Gemische verwendet, die einen Anteil von 50 bis 90 Gew.-% des monoalkylierten Produktes aufweisen, beispielsweise Dowfax® 2A1 (Warenzeichen der Dow Chemical Company).

- 10 15 Geeignete Emulgatoren finden sich auch in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band 14/1, Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, Seiten 192 bis 208.

- Handelsnamen von Emulgatoren sind z.B. Dowfax® 2 A1, Emulan® NP 50, Dextrol® OC 20 50, Emulgator 825, Emulgator 825 S, Emulan® OG, Texapon® NSO, Nekanil® 904 S, Lumiten® I-RA, Lumiten E 3065, Disponil FES 77, Lutensol AT 18, Steinapol VSL, Emulphor NPS 25.

- 25 Die grenzflächenaktive Substanz wird üblicherweise in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren verwendet.

Wasserlösliche Initiatoren für die Emulsionspolymerisation sind z.B. Ammonium- und Alkalimetallsalze der Peroxidischwefelsäure, z.B. Natriumperoxodisulfat, Wasserstoffperoxid oder organische Peroxide, z.B. tert-Butylhydroperoxid.

- 30 Geeignet sind auch sogenannte Reduktions-Oxidations(Red-Ox)-Initiator Systeme.

Die Red-Ox-Initiator-Systeme bestehen aus mindestens einem meist anorganischen Reduktionsmittel und einem anorganischen oder organischen Oxidationsmittel.

Bei der Oxidationskomponente handelt es sich z.B. um die bereits vorstehend genannten Initiatoren für die Emulsionspolymerisation.

- Bei der Reduktionskomponenten handelt es sich z.B. um Alkalimetallsalze der schwefeligen Säure, wie z.B. Natriumsulfit, Natriumhydrogensulfit, Alkalisalze der Dischweligen Säure wie Natriumdisulfit, Bisulfitadditionsverbindungen aliphatischer Aldehyde und Ketone, wie Acetonbisulfit oder Reduktionsmittel wie Hydroxymethansulfinsäure und deren Salze, oder Ascorbinsäure. Die Red-Ox-Initiator-Systeme können unter Mitverwendung löslicher Metallverbindungen, deren metallische Komponente in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten kann, verwendet werden.

Übliche Red-Ox-Initiator-Systeme sind z.B. Ascorbinsäure/Eisen(II)sulfat/Natriumperoxidisulfat, tert-Butylhydroperoxid/Natriumdisulfit, tert-Butylhydroperoxid/Na-Hydroxymethansulfinsäure. Die einzelnen Komponenten, z.B. die Reduktionskomponente, können auch Mischungen sein z.B. eine Mischung aus dem Natriumsalz der Hydroxymethansulfinsäure und Natriumdisulfit.

- Die genannten Verbindungen werden meist in Form wässriger Lösungen eingesetzt, wobei die untere Konzentration durch die in der Dispersion vertretbare Wassermenge und die obere Konzentration durch die Löslichkeit der betreffenden Verbindung in Wasser bestimmt ist. Im allgemeinen beträgt die Konzentration 0,1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 1,0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Lösung.

- Die Menge der Initiatoren beträgt im allgemeinen 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren. Es können auch mehrere, verschiedene Initiatoren bei der Emulsionspolymerisation Verwendung finden.

- Bei der Polymerisation können Regler eingesetzt werden, z.B. in Mengen von 0 bis 0,8 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile der zu polymerisierenden Monomeren, durch die die Molmasse verringert wird. Geeignet sind z.B. Verbindungen mit einer Thiolgruppe wie tert.-Butylmercaptopan, Thioglycolsäureethylacrylester, Mercaptoethynol, Mercaptopropyltrimethoxysilan oder tert.-Dodecylmercaptopan.

- Die Emulsionspolymerisation erfolgt in der Regel bei 30 bis 130, vorzugsweise 50 bis 90°C. Das Polymerisationsmedium kann sowohl nur aus Wasser, als auch aus Mischungen aus Wasser und damit mischbaren Flüssigkeiten wie Methanol bestehen. Vorzugsweise wird nur Wasser verwendet. Die Emulsionspolymerisation kann sowohl als Batchprozeß als auch in Form eines Zulaufverfahrens, einschließlich Stufen- oder Gradientenfahrweise, durchgeführt werden. Bevorzugt ist das Zulaufverfahren, bei dem

6

man einen Teil des Polymerisationsansatzes vorlegt, auf die Polymerisationstemperatur erhitzt, anpolymerisiert und anschließend den Rest des Polymerisationsansatzes, üblicherweise über mehrere räumlich getrennte Zuläufe, von denen einer oder mehrere die Monomeren in reiner oder in emulgierter Form enthalten, kontinuierlich, stufenweise oder unter Überlagerung eines Konzentrationsgefälles unter Aufrechterhaltung der Polymerisation der Polymerisationszone zuführt. Bei der Polymerisation kann auch z.B. zur besseren Einstellung der Teilchengröße eine Polymersaat vorgelegt werden.

Die Art und Weise, in der der Initiator im Verlauf der radikalischen wässrigen Emulsionspolymerisation dem Polymerisationsgefäß zugegeben wird, ist dem Durchschnittsfachmann bekannt. Es kann sowohl vollständig in das Polymerisationsgefäß vorgelegt, als auch nach Maßgabe seines Verbrauchs im Verlauf der radikalischen wässrigen Emulsionspolymerisation kontinuierlich oder stufenweise eingesetzt werden. Im einzelnen hängt dies von der chemischen Natur des Initiatorsystems als auch von der Polymerisationstemperatur ab. Vorzugsweise wird ein Teil vorgelegt und der Rest nach Maßgabe des Verbrauchs der Polymerisationszone zugeführt.

Zur Entfernung der Restmonomeren wird üblicherweise auch nach dem Ende der eigentlichen Emulsionspolymerisation, d.h. nach einem Umsatz der Monomeren von mindestens 95 %, Initiator zugesetzt.

Die einzelnen Komponenten können dem Reaktor beim Zulaufverfahren von oben, in der Seite oder von unten durch den Reaktorboden zugegeben werden.

Bei der Emulsionspolymerisation werden wässrige Dispersionen des Polymeren in der Regel mit Feststoffgehalten von 15 bis 75 Gew.-%, bevorzugt von 40 bis 75 Gew.-% erhalten.

Für eine hohe Raum/Zeitausbeute des Reaktors sind Dispersionen mit einem möglichst hohen Feststoffgehalt bevorzugt. Um Feststoffgehalte > 60 Gew.-% erreichen zu können, sollte man eine bi- oder polymodale Teilchengröße einstellen, da sonst die Viskosität zu hoch wird, und die Dispersion nicht mehr handhabbar ist. Die Erzeugung einer neuen Teilchengeneration kann beispielsweise durch Zusatz von Saat (EP 81083), durch Zugabe überschüssiger Emulgatormengen oder durch Zugabe von Miniemulsionen erfolgen. Ein weiterer Vorteil, der mit der niedrigen Viskosität bei hohem Feststoffgehalt einhergeht, ist das verbesserte Beschichtungsverhalten bei hohen Feststoffgehalten. Die Erzeugung einer neuen/neuer Teilchengeneration/en kann zu einem beliebigen Zeitpunkt erfolgen. Er richtet sich nach den für eine niedrige Viskosität angestrebten Teilchengrößenverteilung.

Das so hergestellte Polymer wird vorzugsweise in Form seiner wässrigen Dispersion verwendet.

- Die Glasübergangstemperatur des Polymeren, bzw. des Emulsionspolymerisats
5 tragt vorzugsweise -60 bis 0°C, besonders bevorzugt -60 bis -10°C und ganz besonders bevorzugt -60 bis -20°C.

- Die Glasübergangstemperatur lässt sich nach üblichen Methoden wie Differentialthermoanalyse oder Differential Scanning Calorimetrie (s. z.B. ASTM 3418/82, sog. "mid-point temperature") bestimmen.
10

Erfnungsgemäß enthält die wässrige Polymerdispersion Siliziumverbindungen, ausgewählt aus polymeren Silikaten, wasserlöslichen Alkalisislikaten, Silanen und aus den Silanen durch Kondensation erhältlichen Silokonen.

- 15 Bei den polymeren Silikaten handelt es sich insbesondere um polymeres Siliziumdioxid wie es durch Kondensation von Kieselsäure oder vorzugsweise wasserlöslichen Alkalisislikaten (Wasserglas) erhältlich ist.

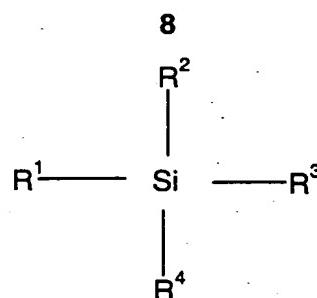
- 20 Bei den wasserlöslichen Alkalisislikaten kann es sich z.B. um wässrige Lösungen von Alkalisislikaten, z.B. um Kaliwasserglas (erhältlich durch Auflösen einer Schmelze aus Quarzsand mit (Pottasche) oder um Natronwasserglas (erhältlich durch Auflösen einer Schmelze aus Quarzsand und Soda) handeln.

- 25 Bei den Silanen handelt es sich um Siliziumverbindungen mit organischen Substituenten am Siliziumatom.

Bevorzugt sind Silane, die zu Silikonen kondensieren können und dazu insbesondere eine oder mehrere Alkoxygruppen als Substituent am Siliziumatom aufweisen.

- 30 Vorzugsweise handelt es sich um Silane mit einem Molgewicht kleiner 2000 g/mol, insbesondere kleiner 1000 g/mol.

Insbesondere handelt es sich um Silane der Formel



worin R¹ bis R⁴ unabhängig voneinander für einen organischen Rest stehen, mit der Maßgabe, dass mindestens eine der Gruppen R¹-R⁴ für eine Alkoxygruppe, insbesondere eine C₁-C₈-Alkoxygruppe, bevorzugt eine C₁-C₄-Alkoxygruppe steht. Besonders

- 5 bevorzugt stehen zwei, drei oder alle der Gruppen R¹ bis R⁴ für eine Alkoxygruppe.

Als Alkoxygruppe kommt ganz besonders bevorzugt die Methoxygruppe oder Ethoxygruppe in Betracht.

10

Die übrigen Gruppen stehen für einen sonstigen organischen Rest, insbesondere einen organischen Rest, der bis zu 20 C-Atome und gegebenenfalls Heteroatom, wie O, N, S enthalten kann. In Betracht kommen insbesondere Alkylgruppen, insbesondere C₁-C₂₀, C₁-C₁₀-Alkylgruppen.

15

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält das Silan neben der Alkoxygruppe mindestens eine weitere hydrophile Gruppe, ausgewählt aus Hydroxy-, Epoxy-, Carboxy-, Mercapto- und Aminogruppen. Vorzugsweise enthalten die Silane neben Alkoxygruppen eine bis vier, insbesondere ein oder zwei der genannten hydrophilen 20 Gruppen.

Bevorzugt sind Aminogruppen, insbesondere primäre oder sekundäre Aminogruppen, besonders bevorzugt primäre Aminogruppen (-NH₂).

25

Vorzugsweise sind die weiteren hydrophilen Gruppen an die organischen Reste R¹-R⁴ gebunden. Insbesondere handelt es sich dabei um Alkylgruppen, welche durch die hydrophile Gruppe substituiert sind.

30

Geeignete Verbindungen sind z.B. Mono-, Di- oder Trialkoxysilane, wobei es sich bei den übrigen Resten um organische Gruppen, insbesondere Alkylgruppen handelt, von denen mindestens eine durch eine oder mehrere, z.B. zwei hydrophile Gruppen substituiert ist.

Genannt sei z.B. 4-Amino-3,3-dimethyl-butytrimethoxysilan.

35

Als Siliziumverbindungen in Betracht kommen auch Silikone, die durch Kondensation von Silanen, insbesondere der vorstehenden Silane erhältlich sind.

Bevorzugte Siliziumverbindungen sind die wasserlöslichen Alkalisilikate sowie die

5 Silane mit weiteren hydrophilen Gruppen.

Besonders bevorzugt sind die Silane mit weiteren hydrophilen Gruppen.

Es kommen auch Gemische von verschiedenen Siliziumverbindungen in Betracht.

10

Der Gehalt an den Siliziumverbindungen beträgt vorzugsweise mindestens 0,0001 insbesondere mindestens 0,05, ganz besonders bevorzugt mindestens 0,1 bzw. mindestens 0,5 Gew. teile; der Gehalt an Siliziumverbindungen beträgt vorzugsweise maximal 10 Gew. Teile, besonders bevorzugt maximal 5 Gew. Teile, ganz besonders bevorzugt maximal 3 Gew. teile, bezogen jeweils auf 100 Gew.% des in der Dispersion dispergierten Polymeren.

Die Siliziumverbindungen können der wässrigen Polymerdispersion jederzeit zugesetzt werden. Grundsätzlich können sie auch schon vor oder während der Polymerisation der Monomeren zugegen sein, bevorzugt ist aber der Zusatz nach Abschluss der Polymerisation.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden die Siliziumverbindungen zunächst in Wasser vordispersiert und die erhaltene Dispersion der Siliziumverbindungen wird

25

dann zur Polymerdispersion gegeben.

Aus den Alkalisilikaten entstehen dann polymere Silikate und aus den Silanen Silikone. Es wird angenommen, dass die Siliziumverbindungen in der Polymerdispersion letztlich als diskrete Teilchen, insbesondere mit einem Teilchendurchmesser von 5 bis 200 nm, vorzugsweise von 5 bis 100 nm vorliegen.

Der Haftklebstoff kann neben der wässrigen Dispersion des Polymeren weitere Zutaten enthalten. Der wässrige Dispersion kann z.B. ein Tackifier, d.h. ein klebrig-machendes Harz, zugesetzt werden. Tackifier sind z.B. aus Adhesive Age, Juli 1987,

35

Seite 19-23 oder Polym. Mater. Sci. Eng. 61 (1989), Seite 588-592 bekannt.

Tackifier sind z.B. Naturharze, wie Kolophoniumharze und deren durch Disproportionierung oder Isomerisierung, Polymerisation, Dimerisation, Hydrierung entstehenden Derivate. Diese können in ihrer Salzform (mit z.B. ein- oder mehrwertigen Gegenionen

40

(Kationen) oder bevorzugt in ihrer veresterten Form vorliegen. Alkohole, die zur Ve-

10

restierung verwendet werden, können ein- oder mehrwertig sein. Beispiele sind Methanol, Ethandiol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2,3-Propanthiol, Pentaerythrit.

- Des weiteren finden auch Kohlenwasserstoffharze, z.B. Cumaron-Inden-Harze, Poly-
- 5 terpen-Harze, Kohlenwasserstoffharze auf Basis ungesättigter CH-Verbindungen, wie Butadien, Penten, Methylbuten, Isopren, Piperylen, Divinylmethan, Pentadien, Cyclopenten, Cyclopentadien, Cyclohexadien, Styrol, α -Methylstyrol, Vinyltoluol Verwendung.
- 10 Als Tackifier werden zunehmend auch Polyacrylate, welche ein geringes Molgewicht aufweisen, verwendet. Vorzugsweise haben diese Polyacrylate ein gewichtsmittleres Molekulargewicht M_w unter 30 000. Die Polyacrylate bestehen bevorzugt zu mindestens 60, insbesondere mindestens 80 Gew.-% aus C₁-C₈-Alkyl(meth)acrylaten.
- 15 Bevorzugte Tackifier sind natürliche oder chemisch modifizierte Kolophoniumharze. Kolophoniumharze bestehen zum überwiegenden Teil aus Abietinsäure oder Abietinsäurederivaten.
- 20 Die Tackifier können in einfacher Weise den erfindungsgemäßen Polymerisaten, bevorzugt den wässrigen Dispersionen der Polymerisate zugesetzt werden. Vorzugsweise liegen die Tackifier dabei selber in Form einer wässrigen Dispersion vor.
- Die Gewichtsmenge der Tackifier beträgt vorzugsweise 5 bis 100 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 10 bis 50 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile Polymerisat.
- 25 (fest/fest).
- Neben Tackifiern können z.B. noch weitere Additive z.B. Verdickungsmittel, vorzugsweise Assoziativverdicker, Entschäumer, Weichmacher, Pigmente, Netzmittel oder Füllstoffe bei der Verwendung als Haftklebstoff Verwendung finden. Die erfindungsgemäßen Haftklebstoffe enthalten daher neben der wässrigen Polymerdispersion gegebenenfalls noch Tackifier und/oder die vorstehenden Additive.
- 30 Für eine bessere Benetzung von Oberflächen können die Haftklebstoffe insbesondere Benetzungshilfsmittel, z.B. Fettalkoholethoxylate, Alkylphenolethoxylate, Sulfoben-
- 35 steinsäureester, Nonylphenolethoxylate, Polyoxyethylene-/propylene oder Natriumdecylsulfonate enthalten. Die Menge beträgt im allgemeinen 0,05 bis 5 Gew.-Teile, insbesondere 0,1 bis 3 Gew.-Teile auf 100 Gew.-Teile Polymer (fest).
- Die Haftklebstoffe eignen sich zur Herstellung selbstklebender Artikel wie Etiketten,
- 40 Folien oder Klebebänder. Der Haftklebstoff kann durch übliche Methoden, z.B. durch

11

Rollen, Rakeln, Streichen etc. auf Träger, z.B. Papier oder Polymer-Folien, bevorzugt bestehend aus Polyethylen, Polypropylen, das biaxial oder monoaxial verstrekt sein kann, Polyethylenterephthalat, Polyvinylchlorid, Polystyrol, Polyamid oder Metall aufgebracht werden. Insbesondere eignen sich auch Träger mit unpolaren Oberflächen,

- 5 z.B. aus Polyolefinen, insbesondere Polyethylen oder Polypropylen, da die erfindungsgemäßen Dispersionen darauf gut haften. Das Wasser kann bevorzugt durch Trocknung bei 50 bis 150°C entfernt werden. Die Träger können vor oder nach dem Aufbringen des Klebstoffs zu Klebebändern, Etiketten oder Folien geschnitten werden. Zur späteren Verwendung kann die mit Haftklebstoff beschichtete Seite der Substrate, mit
10 einem Releasepapier, z.B. mit einem silikonisierten Papier, abgedeckt werden.

Die erfindungsgemäßen selbstklebenden Artikel haben sehr gute Klebeeigenschaften, insbesondere eine gute Adhäsion zu den Substraten und eine hohe Kohäsion (innere Festigkeit in der Klebstoffschicht). Diese guten Eigenschaften werden auch erreicht,

- 15 wenn die Dispersionen, bzw. Haftklebstoffe Benetzungshilfsmittel enthalten. Sie haben auch eine gute Haftung auf unpolaren Oberflächen und eignen sich daher auch besonders für Substrate mit unpolaren Oberflächen, z.B. Polyolefinoberflächen, z.B. Polyethylen (HDPE oder LDPE) oder Polypropylen.

- 20 Der Haftklebstoff neigt auch nicht zum Umspulen, d.h. er verbleibt auf dem Träger nach Abziehen z.B. des Etiketts.

Die selbstklebenden Artikel haben auch eine hohe Wasserfestigkeit.

25 Beispiele

Einsatzstoffe:

Acronal® A 220 und: wässrige Dispersion eines Polyacrylats,

- 30 Acronal V215: welches als Haftklebstoff angeboten wird (BASF)

Lumiten® I-SC: Benetzungshilfsmittel (Sulfobernsteinsäureester)

Lumiten® I-SC und Kaliwasserglas bzw. ein Silan wurden dem Acronal® A 220 in den

- 35 in den Tabellen angegebenen Mengen zugesetzt. Die Gewichtsangaben sind Gew. Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile Polymer.

Anwendungstechnische Prüfung

Die Haftklebstoffe wurden mit einer Auftragsmenge von 19 bew. 18 g/m² auf Polyethylenfolie oder Papier als Träger beschichtet und 3 Minuten bei 90°C getrocknet.

5

Anschließend wurde die Schälfestigkeit (Adhäsion) und Scherfestigkeit (Kohäsion) bestimmt.

10

Der mit Haftklebstoff beschichtete Träger wurde in 25 mm breite Prüfstreifen geschnitten. Zur Bestimmung der Scherfestigkeit wurden die Prüfstreifen mit einer verklebten Fläche von 12,5 x 12,5 mm auf Stahl, bzw. mit einer verklebten Fläche von 25 x 25 mm auf Glas geklebt, mit einer 1 kg schweren Rolle 1 mal angerollt, 10 min gelagert (im Normklima, 50 % rel. Luftfeuchtigkeit 1 bar, 23°C) und anschließend hängend mit einem 1 kg oder 1,5 kg Gewicht belastet (im Normklima). Das Maß für die Scherfestigkeit war die Zeit in Stunden bis zum Abfallen des Gewichts; es wurde jeweils der Durchschnitt aus 5 Messungen berechnet.

15

Bei der Bestimmung der Schälfestigkeit (Adhäsion) wurde jeweils ein 2,5 cm breiter Prüfstreifen auf einen Prüfkörper aus Polyethylen (HDPE) oder Stahl geklebt und mit einer 1 kg schweren Rolle 1 mal angerollt. Er wurde dann mit einem Ende in die oberen Backen einer Zug-Dehnungs-Prüfapparatur eingespannt. Der Klebestreifen wurde mit 300 mm/min unter einem 180° Winkel von der Prüffläche abgezogen d.h. der Klebestreifen wurde umgebogen und parallel zum Prüfblech abgezogen und der dazu benötigte Kraftaufwand gemessen. Das Maß für die Schälfestigkeit war die Kraft in N/2,5 cm, die sich als Durchschnittswert aus fünf Messungen ergab.

20

Die Schälfestigkeit wurde 24 Stunden nach der Verklebung bestimmt. Nach dieser Zeit hat sich die Klebekraft voll ausgebildet.

25

Die Testmethoden entsprechen im wesentlichen den Finat-Testmethoden (FTM) Nr. 1 und Nr. 8.

Tabelle 1

Auftragsmenge: 18 g/m²

Träger: Papier

Haftklebstoff	Schälfestigkeit auf Stahl	Scherfestigkeit auf Stahl
Acronal® V 215 1 Gew. Teil Lumiten® I SC 1 Gew. Teil Kaliwasserglas	19,5	5,3
Acronal® V 215 1 Gew. Teil Lumiten® I SC 2 Gew. Teil Kaliwasserglas	18,7	10,4
Acronal® V 215 1 Gew. Teil Lumiten® I SC 3 Gew. Teil Kaliwasserglas	21,2	13,0

5 *Betolin K 28, Hersteller Woellner Ludwigshafen

Tabelle 2

Auftragsmenge: 19 g/m²

10 Träger: Polyethylen

Haftklebstoff	Schälfestigkeit auf Polyethylen	Scherfestigkeit auf Stahl
Acronal® A 220 1 % Gew. Teil Lumiten® I SC	5,8	16,0
Acronal® A 220 1 Gew. Teil Lumiten® I SC 0,1 Gew. Teil N-(3-Trimethoxysilyl)propyl)-ethylen-diamin	5,6	36,0
Acronal® A 220 1 Gew. Teil Lumiten® I SC 0,5 Gew. Teil N-(3-Trimethoxysilyl)propyl)-ethylen-diamin	6,9	76,0
Acronal® A 220 1 Gew. Teil Lumiten® I SC 1 Gew. Teil N-(3-Trimethoxysilyl)propyl)-ethylen-diamin	7,0	94,0

Tabelle 3

Auftragsmenge: 19 g/m²

Träger: Polyethylen

Haftklebstoff	Schälfestigkeit auf Polyethylen	Scherfestigkeit auf Glas
Acronal® A 220 1 Gew. Teil Lumiten® I SC	5,8	16,0
Acronal® A 220 1 Gew. Teil Lumiten® I SC 0,1 Gew. Teil 4-Amino-3,3-dimethylbutyltri-methoxy-silan	6,3	67,0
Acronal® A 220 1 Gew. Teil Lumiten® I SC 0,5 Gew. Teil 4-Amino-3,3-dimethylbutyltri-methoxy-silan	6,7	131,0

5

Tabelle 4

Auftragsmenge: 19 g/m²

Träger: Polyethylen

Haftklebstoff	Schälfestigkeit auf Polyethylen	Scherfestigkeit auf Glas
Acronal® A 220 1 Gew. Teil Lumiten® I SC	5,8	16,0
Acronal® A 220 1 Gew. Teil Lumiten® I SC 0,1 Gew. Teil Tetraethoxysilan	5,7	14,0
Acronal® A 220 1 Gew. Teil Lumiten® I SC 0,5 Gew. Teil Tetraethoxysilan	5,7	12,5
Acronal® A 220 1 Gew. Teil Lumiten® I SC 1 Gew. Teil Tetraethoxysilan	5,6	13,0

10

Patentansprüche

1. Haftklebstoff, enthaltend eine wässrige Dispersion eines Polymeren, dadurch gekennzeichnet, dass die Dispersion neben dem Polymeren Siliziumverbindungen, ausgewählt aus polymeren Silicaten, wasserlöslichen Alkalisilicaten (Wasserglas), Silanen und aus den Silanen durch Kondensation erhältlichen Silikonen enthält
2. Haftklebstoff gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Siliziumverbindungen um wässrige Lösungen von Alkalisilikaten (Wasserglas) handelt.
3. Haftklebstoff gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Siliziumverbindungen um Silane mit Alkoxygruppen handelt, die zu Silikonen kondensieren können.
4. Haftklebstoff gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Silane neben den Alkoxygruppen hydrophile Gruppen, ausgewählt aus Hydroxy-, Epoxy, Carboxy-, Merkapto- und Aminogruppen enthalten.
5. Haftklebstoff gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den hydrophilen Gruppen um Aminogruppen handelt.
6. Haftklebstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Siliziumverbindungen 0,001 bis 10 Gew. Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile des in der Dispersion dispergierten Polymeren beträgt.
7. Haftklebstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, erhältlich durch Dispergierung der Siliziumverbindungen in der wässrigen Dispersion des Polymeren.
8. Haftklebstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, erhältlich durch Dispergierung der Siliziumverbindungen in Wasser (Vordispersierung) und anschließendem Zusatz der vordispersierten Siliziumverbindungen zur wässrigen Dispersion des Polymeren.
9. Haftklebstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Siliziumverbindungen in Form von diskreten Teilchen mit einem gewichtsmittleren Teilchendurchmesser von 5 bis 200 Nanometer vorliegen.

10. Haftklebstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet,
dass das Polymer zu mindestens 40 Gew. % aus sogenannten Hauptmono-
meren, ausgewählt aus C1 bis C20 Alkyl(meth)acrylaten, Vinylestern von bis zu
20 C-Atome enthaltenden Carbonsäuren, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen,
5 ethylenisch ungesättigten Nitrilen, Vinylhalogeniden, Vinylethern von 1 bis 10 C
Atome enthaltenden Alkoholen, aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 8 C
Atomen und ein oder zwei Doppelbindungen oder Mischungen dieser Mono-
meren aufgebaut ist.
- 10 11. Haftklebstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet,
dass das Polymer zu mindestens 40 Gew. % aus C1 bis C 20 Alkyl(meth)-
acrylaten besteht.
- 15 12. Haftklebstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet,
dass es sich bei dem Polymeren um ein Emulsionspolymerisat handelt.
13. Haftklebstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13 dadurch gekennzeichnet,
dass die Glasübergangstemperatur des Polymeren –60 bis 0 °C beträgt.
- 20 14. Selbstklebende Artikel, insbesondere Etiketten, Klebebänder oder Folien, erhält-
lich unter Verwendung einer wässrigen Dispersion gemäß einem der Ansprüche
1 bis 14 als Haftklebstoff.

Haftklebstoffe, enthaltend Polyethylen

Zusammenfassung

- 5 Haftklebstoff, enthaltend eine wässrige Dispersion eines Polymeren, dadurch gekennzeichnet, dass die Dispersion neben dem Polymeren Siliziumverbindungen, ausgewählt aus polymeren Silikaten, wasserlöslichen Alkalisilicaten (Wasserglas), Silanen und aus den Silanen durch Kondensation erhältlichen Silikonen enthält.